

## 鹽酸溶液에서 Bromley식을 利用한 鹽化니켈의 이온平衡解析

\*李晚承 · 李光燮

木浦大學校 新素材工學科

## Ionic Equilibria Analysis of $\text{NiCl}_2$ in Chloride Solutions by Using Bromley Equation

†Man-Seung Lee and Gwang-Seop Lee

Dept. of Advanced Materials Science & Eng., Mokpo National University, Chonnam 534-729, Korea

### 要　　約

화학평형, 물질수지 및 전기적 중성식을 고려하고 Bromley식으로 용질들의 활동도계수를 구하여 염산용액에서 염화니켈의 이온 평형을 해석하였다. 본 연구에서 고려한 조성범위에서 니켈을 함유한 화학종의 대부분은  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{NiCl}^+$ 로 존재하고 니켈수산화물의 농도분율은 매우 낮으나, 용액의 pH가 증가함에 따라  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ 의 농도분율은 급격히 증가하였다.  $\text{NiCl}_2\text{-HCl-NaOH-H}_2\text{O}$ 계에 대해 전해질의 농도를 변화시키며 25°C에서 측정한 pH값과 계산값은 이온강도 9.4 m정도의 범위까지 서로 잘 일치하였다.

주제어: 염화니켈, 염산, 이온평형, pH, Bromley

### Abstract

Ionic equilibria of nickel chloride in hydrochloric acid solutions were analyzed by considering chemical equilibria, mass and charge balance equations. The activity coefficients of solutes were calculated by using Bromley equation. It was found that most of species containing nickel existed as  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{NiCl}^+$ . The mole fractions of nickel hydroxides were very low in the concentration ranges considered in this study and the mole fraction of  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$  increased greatly with the pH of the solution. The pH values of  $\text{NiCl}_2\text{-HCl-NaOH-H}_2\text{O}$  system at 25°C calculated in this study agreed well with those experimentally measured up to ionic strength of 9.4m.

Key words : Nickel chloride, HCl, Ionic equilibria, pH, Bromley

### 1. 서　　론

$\text{FeCl}_3$  용액으로 니켈판(Nickel lead frame)등을 에칭하면 니켈이 용해되어  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$  및  $\text{NiCl}_2$ 가 공존하는 에칭폐액이 발생된다. 현재는 에칭폐액에 미세한 철분말을 투입하여 치환반응(Cementation)으로 니켈이 온을 석출시켜 니켈머드로 분리한 다음  $\text{FeCl}_2$ 를  $\text{FeCl}_3$ 로 산화시켜 에칭액을 재생하고 있다. 그러나 치환반응 시 약 400~500 ppm의 니켈이 에칭폐액에 잔존하므로 재생횟수가 늘어날수록 니켈이 농축되고, 니켈머드로부터

터 니켈을 회수하기 위한 처리공정이 필요한 단점이 있다.

폐산에 함유된 니켈을 분리회수하기 위해 전기화학적 방법, 한외여과법, 용매추출법 등을 이용한 공정에 대해 많은 연구결과가 발표되었다<sup>[1-6]</sup>.  $\text{FeCl}_3$  에칭폐액의 경우 산도가 굉장히 높은데 양이온인 3가 철이온과 니켈이온이 음이온인 염소이온과 치물을 형성하려는 경향이 다른 점을 이용한다면 상기 여러 방법중에서 용매추출로 철만을 추출하고 니켈은 수상에 잔존시키는 것이 가능하다. 이러한 공정을  $\text{FeCl}_3$  에칭폐액에 적용하여 수상에 잔존하는 염화니켈용액으로 부터 전해채취로 니켈금속을 회수하는 경우 높은 전류효율을 얻기 위해서는 염화니켈용액의 pH를 적정범위로 유지해야 한다. 이때

\* 2003년 2월 12일 접수, 2003년 4월 10일 수리

† E-mail: mslee@mokpo.ac.kr

용액의 pH를 정밀하게 조절하기 위해서는 용액의 이온 평형에 대한 해석이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 염산과 염화니켈의 혼합용액에서 화학평형, 물질수지 및 전기적 중성식을 고려하여 용액의 이온평형을 해석하였다. 용액의 이온강도가 용질의 활동도계수에 미치는 영향은 Bromley식을 이용하여 고려하였다<sup>7)</sup>. NiCl<sub>2</sub>-HCl-NaOH-H<sub>2</sub>O 조성의 협성용액을 제조하여 25°C에서 용액의 pH를 측정하고, 본 연구에서 행한 이온평형으로 계산한 pH값과 비교하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

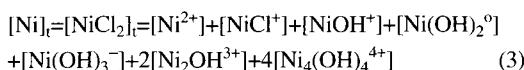
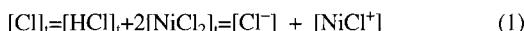
본 실험에서 사용한 시약은 모두 일급시약으로 염화니켈은 NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를, 염산과 수산화나트륨은 각각 HCl과 NaOH를 증류수에 용해하여 용액을 준비하였다.

증류수 100 g에 청량한 시약을 첨가한 후 교반기를 이용하여 전해질을 완전히 용해시켰다. 항온수조(JEIRO TECH, SWB-03 Shaking water bath)에서 용액의 온도를 25°C로 조절한 다음 pH 미터(Orion 920A)로 용액의 pH를 측정하였다. 용액의 pH측정시 전극은 혼합전극을 사용하였고, pH 2, 4, 7 원총용액으로 pH미터를 보정한 다음 pH를 측정하였다.

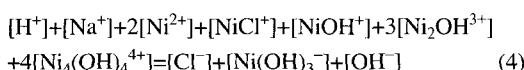
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 화학모델

NiCl<sub>2</sub>-HCl-NaOH-H<sub>2</sub>O계에 대해 본 연구에서 고려한 화학반응과 25°C, 이온강도 0에서 평형상수를 Table 1에 나타냈다<sup>8,9)</sup>. Table 1에 나타낸 화학반응을 고려하면 염소, 나트륨 및 니켈의 물질수지는 다음과 같다.



상기식들에서 아래첨자 *i*는 전체농도를 나타낸다. 한편 전기적 중성식은 다음과 같다.



용질들의 활동도계수를 계산하기 위해 다음의

Bromley식을 이용하였다.

$$\text{Log}\gamma_M = \frac{0.518(Z_M)^2 I^{0.5}}{1+I} + F_M \quad (5)$$

$$\begin{aligned} F_M = \sum_M \left[ \frac{(0.06 + 0.6\dot{B}_{MX}) \times |Z_M Z_X| + \dot{B}_{MX}}{\left(1 + \frac{1.5}{|Z_M Z_X|} I\right)^2} \right] \\ \times \frac{(|Z_M| + |Z_X|)^2}{4} [X] \end{aligned} \quad (6)$$

상기식들에서 *z*는 전하수를, *I*는 용액의 이온강도를, *M*는 양이온 *M*과 음이온 *X*간의 매개변수(interaction parameter)를, *[X]*는 음이온 *X*의 농도를 각각 나타낸다. 물의 활동도도 역시 Bromley식으로 계산하였다.

Bromley는 강전해질 MX의 매개변수를 양이온 *M*과 음이온 *X*의 매개변수 및 각 이온의 보정항을 이용하여 다음과 같이 나타낼 수 있다고 제안하였다.

$$\dot{B}_{MX} = B_M + B_X + \delta_M \delta_X \quad (7)$$

식 (7)에서 *B*와 *δ*는 각각 이온의 매개변수와 보정항을 나타낸다.

Bromley가 구한 25°C에서 이온들의 *B*와 *δ*값을

**Table 1.** Thermodynamic data of various chemical reaction.

Reaction	K	Reference
H <sup>+</sup> +OH <sup>-</sup> =H <sub>2</sub> O	1.00×10 <sup>14</sup>	8
Ni <sup>2+</sup> +Cl <sup>-</sup> =NiCl <sup>+</sup>	5.01×10 <sup>-2</sup>	9
Ni <sup>2+</sup> +OH <sup>-</sup> =NiOH <sup>+</sup>	1.26×10 <sup>4</sup>	8
Ni <sup>2+</sup> +2OH <sup>-</sup> =Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	1.00×10 <sup>8</sup>	8
Ni <sup>2+</sup> +3OH <sup>-</sup> =Ni(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.00×10 <sup>11</sup>	8
2Ni <sup>2+</sup> +OH <sup>-</sup> =Ni <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>	2.00×10 <sup>3</sup>	8
4Ni <sup>2+</sup> +4OH <sup>-</sup> =Ni <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4+</sup>	2.00×10 <sup>28</sup>	8

**Table 2.** Reported values for the interaction parameter of ions at 25°C.

Species	B	δ
H <sup>+</sup>	0.0875	0.103
Ni <sup>2+</sup>	0.054	0.21
Na <sup>+</sup>	0.0	0.028
Cl <sup>-</sup>	0.0643	-0.067
OH <sup>-</sup>	0.076	-1.0

Table 2에 나타냈다. 식 (5)와 (6)을 보면 Bromley식에는 용질의 전하수가 포함되어 있으므로 전기적으로 중성인 용질의 활동도계수는 계산할 수 없다. 따라서 전기적으로 중성인 화학종( $\text{NiOH}_2^0$ )과 이온간의 상호작용은 무시하였고, 전기적으로 중성인  $\text{NiOH}_2^0$ 의 활동도계수값으로 1을 가정하였다.

$\text{NiCl}_2\text{-HCl-NaOH-H}_2\text{O}$ 계에서 니켈침전물이 형성되기 이전의 pH범위에서는 평형상태에서 다음의 11종의 용질과 용매가 존재한다( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiCl}^+$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{Ni(OH)}_2^0$ ,  $\text{Ni(OH)}^-$ ,  $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$ ,  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ). 11종의 용질의 농도와 활동도계수 및 물의 활동도를 구하기 위해서는 23개의 독립적인 식이 필요하다. 이때

Table 3. Experimental and calculated results for the synthetic solutions.

N	$[\text{NiCl}_2]_t$	$[\text{HCl}]_t$	$[\text{NaOH}]_t$	pH	$\text{pH}_{\text{cal}}^1$	$\text{pH}_{\text{cal}}^2$	$I_{\text{cal}}$
1	0.01	0.011	0	2.02	2.04	2.04	0.04
2	0.01	0.097	0	1.10	1.12	1.12	0.13
3	0.01	0.49	0	0.43	0.43	0.43	0.52
4	0.01	0.99	0	0.22	0.09	0.09	1.02
5	0.01	1.49	0	0.04	-0.13	-0.13	1.52
6	0.10	0.010	0	2.11	2.14	2.13	0.31
7	0.10	0.098	0	1.01	1.15	1.14	0.40
8	0.10	0.50	0	0.57	0.42	0.42	0.80
9	0.10	1.00	0	0.18	0.08	0.08	1.30
10	0.10	1.49	0	-0.02	-0.14	-0.13	1.79
11	0.50	0.0097	0	2.13	2.13	2.15	1.50
12	0.50	0.50	0	0.42	0.37	0.40	1.99
13	0.50	1.00	0	0.21	-0.11	-0.02	3.46
14	0.50	2.00	1.00	0.12	0.01	0.06	2.48
15	0.50	2.00	1.50	0.20	0.19	0.28	3.46
16	1.00	0.50	0	0.30	0.26	0.38	3.45
17	1.00	1.00	0	-0.14	-0.10	0.05	3.93
18	1.00	2.00	1.50	0.03	0.07	0.27	4.87
19	2.00	0.50	0	-0.07	0.03	0.35	6.24
20	2.00	1.00	0	-0.22	-0.34	0.02	6.66
21	2.00	1.99	0	-0.88	-0.76	-0.35	7.42
22	2.00	2.00	1.00	-0.38	-0.46	-0.05	7.42
23	2.00	2.00	1.50	-0.31	-0.16	0.25	7.42
24	3.00	0.10	0	0.56	0.54	1.04	8.36
25	3.00	1.00	0	-0.55	-0.56	-0.0	8.90
26	3.00	2.20	0	-1.05	-1.02	-0.43	9.46
27	3.00	2.00	0.50	-0.72	-0.84	-0.24	9.37
28	3.00	2.00	1.00	-0.69	-0.66	-0.07	9.36

$\text{pH}_{\text{cal}}^1$ : calculated values of pH by using the equilibrium constant of  $\text{NiCl}^+$  shown in Table 1,

$\text{pH}_{\text{cal}}^2$ : calculated values of pH by using the equilibrium constant of  $\text{NiCl}^+$  and  $\text{NiCl}_2^0$  shown in Eq. (9) and (10)

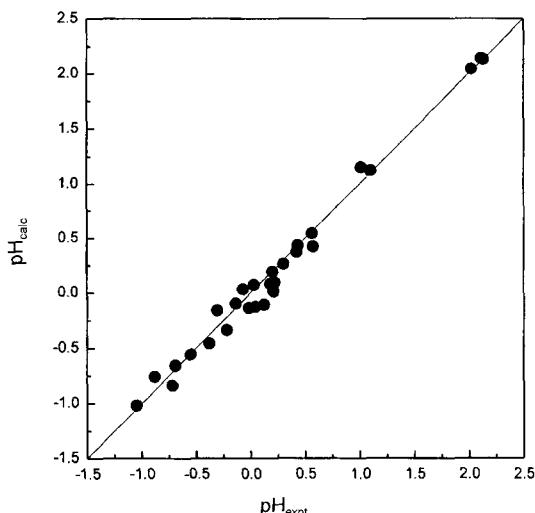
필요한 23개의 독립식을 Table 1에 나타낸 7개의 화학 반응식, 3개의 물질수지식, 1개의 전기적 중성식과 11개 용질들의 활동도계수식 및 1개의 물의 활동도식으로부터 구할 수 있다. 이와 같이 구한 23개의 독립적인 식을 동시에 만족시키는 해를 구하기 위하여 Newton-Raphson법을 이용하였다<sup>10)</sup>. 이때 니켈이온, 수소이온, 염소이온의 초기농도는 전해질이 완전히 해리된다고 가정하여 구했다.

### 3.2 이온평형 해석

염산과 염화니켈의 혼합용액을 모사하기 위해 본 연구에서 합성한  $\text{NiCl}_2\text{-HCl-NaOH-H}_2\text{O}$ 계의 조성과 25°C에서 pH 측정값을 Table 3에 나타냈다. Table 3에서 전해질의 농도단위는 molality이다. 상기 계의 혼합용액에 대해 본 연구에서 계산한 수소이온의 농도와 활동도계수를 식 (8)에 대입하여 용액의 pH값( $\text{pH}_{\text{cal}}^1$ ,  $\text{pH}_{\text{cal}}^2$ )을 구했으며, 이 값들과 이온강도를 Table 3에 나타냈다. Table 3에 나타낸 pH값에서  $\text{pH}_{\text{cal}}^1$ 은 니켈과 염소이온간의 착물형성상수로 Table 1에 나타낸 값을 사용한 경우의 계산값을 나타낸다.

$$\text{pH} = -\log([\text{H}^+] \gamma_{\text{H}^+}) \quad (8)$$

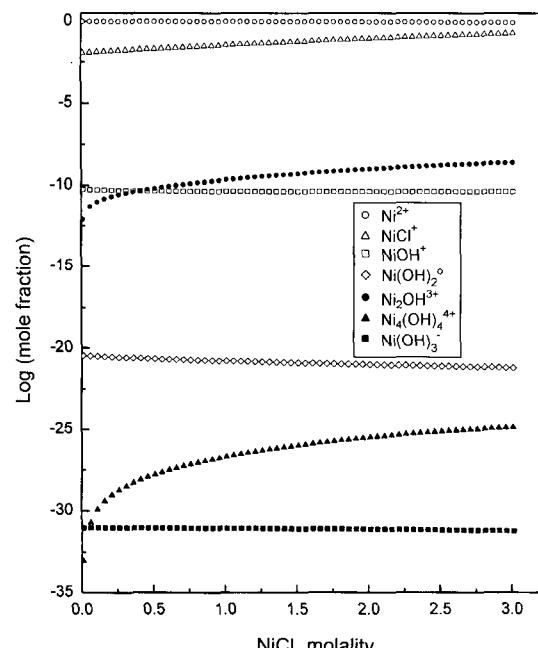
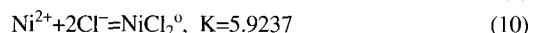
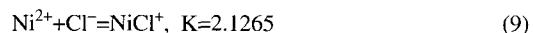
본연구에서 측정한 pH값과 계산값( $\text{pH}_{\text{cal}}^1$ )을 비교하기 위해 Fig. 1에 두 pH값을 같이 나타냈다. Table 3과 Fig. 1로부터 pH -1.0과 2.5사이의 범위에서 본 연구에서 계산한 pH값( $\text{pH}_{\text{cal}}^1$ )과 측정값이 이온강도 9.4 m



**Fig. 1.** Comparison of pH values between experimentally measured and calculated in this study.

정도의 범위까지 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 Bromley식은 이온강도 6.0 m정도의 범위까지 적용이 가능하다고 보고되어 있다<sup>7)</sup>. 본 연구에서 얻은 결과처럼 이온강도 9.4 m의 범위까지 Bromley 식의 적용이 가능한 이유는 니켈이온과 염소이온간에 형성되는 착물로  $\text{NiCl}^+$ 만을 고려했고, pH 2.5이하의 강산용액에서는 니켈수산화물의 농도가 낮아 이러한 착물들이 활동도계수에 미치는 영향이 작기 때문이라 사료된다.

한편 니켈이온과 염소이온간의 착물형성상수값으로 Table 1에 나타낸 값외에 문현애<sup>11)</sup> 발표된 식 (9)와 (10)반응의 평형상수를 이용하여 계산한  $\text{pH}_{\text{cal}}^2$ ( $\text{pH}_{\text{cal}}^2$ )도 역시 Table 3에 나타냈다. Table 3으로부터  $\text{pH}_{\text{cal}}^1$ 과  $\text{pH}_{\text{cal}}^2$ 가 용액의 이온강도 2.5 m정도까지는 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 이온강도 2.5 m이상의 용액에서는  $\text{pH}_{\text{cal}}^1$ 과  $\text{pH}_{\text{cal}}^2$ 간에 큰 차이가 있으며,  $\text{pH}_{\text{cal}}^1$ 이 pH 측정값과 더욱 잘 일치하는 것을 Table 3에서 알 수 있다. 이로부터 염화니켈용액에서  $\text{NiCl}_2^0$ 의 존재를 무시하고,  $\text{NiCl}^+$  형성반응의 평형상수값으로  $5.01 \times 10^{-2}$ 을 사용하는 것이 용액의 이온평형을 더욱 정확히 해석할 수 있는 것을 알 수 있다.



**Fig. 2.** Distribution of nickel species with the concentration of  $\text{NiCl}_2$  ( $[\text{HCl}]_t = 1.0 \text{ m}$ ).

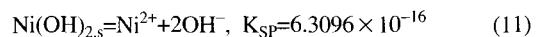
염산농도가 1.0 m인 조건에서 염화니켈의 농도에 따라 니켈을 함유한 화학종의 농도분율을 Fig. 2에 나타냈다. 염화니켈의 농도 3.0 m까지의 범위에서 니켈의 대부분은  $\text{Ni}^{2+}$ 로 존재하며, 그 다음으로 농도분율이 높은  $\text{NiCl}_4^+$ 의 경우 염화니켈의 농도에 따라 농도분율이 증가하는 것을 알 수 있다. 한편 니켈수산화물중에서는  $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{Ni(OH)}_2^0$ ,  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$  순으로 농도분율이 감소하는 것을 알 수 있다.  $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$  와  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ 의 농도분율은 염화니켈의 농도에 따라 증가하나, 다른 화학종의 농도분율에는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 또한 본 연구에서 고려한 화학조성범위에서  $\text{Ni}_2\text{OH}^{3+}$ 과  $\text{NiOH}^+$ 를 제외한  $\text{Ni(OH)}_2^0$ ,  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ 의 농도분율은 매우 낮아 무시가 가능함을 알 수 있다.

염화니켈의 농도가 1.0 m인 조건에서 염산의 농도변화에 따라 니켈을 함유한 화학종의 농도분율의 변화를 Fig. 3에 나타냈다. 염산농도가 2.0 m까지 증가함에 따라  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{NiCl}_4^+$ 의 농도분율에는 큰 변화가 없었다. 그러나 염산농도가 증가함에 따라  $\text{OH}^-$ 의 농도가 감소하므로 니켈수산화물의 농도분율은 감소하며 특히  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ 의 농도분율은 염산농도에 따라 급격히 감소하는 것을 Fig. 3으로부터 알 수

있다.

염산용액에서 니켈의 전해채취시 전류효율은 수소의 환원반응으로 인해 용액의 pH에 크게 의존한다. 따라서 전류효율을 적정수준으로 유지하기 위해서는 니켈이온이 침전되지 않는 pH범위에서 니켈이온의 환원전위가 수소이온의 환원전위보다 높도록 용액의 pH를 조절하는 것이 매우 중요하다.

니켈수산화물의 침전반응과 자유에너지변화는 각각 다음과 같다<sup>8)</sup>.



$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{[\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \gamma_{\text{Ni}^{2+}} (\gamma_{\text{OH}^-})^2}{K_{SP}} \right) \quad (12)$$

또한 니켈수산화물의 용해도적으로부터 니켈이온의 농도와 침전 pH간의 다음 관계식을 얻을 수 있다.

$$2\text{pH} = \log \{K_{SP}(1.0 \times 10^{14})^2\} - \log [\text{Ni}^{2+}] - \log \gamma_{\text{Ni}^{2+}} - 2\log a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (13)$$

염화니켈의 농도가 1.0 m인 용액에서 니켈이온과 용매가 이상적으로 거동하는 경우 (13)식으로 계산한 니켈수산화물의 침전 pH는 6.4이다. 용액의 비이상성이 미치는 효과를 조사하기 위해 염화니켈농도가 1.0 m인

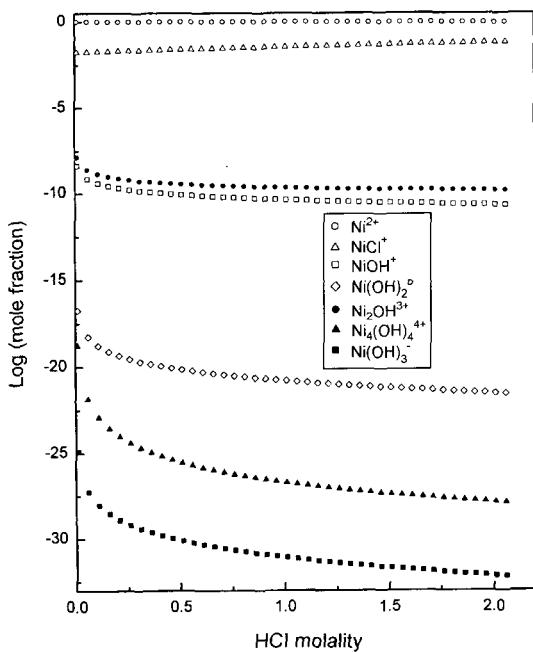


Fig. 3. Distribution of nickel species with the concentration of HCl ( $[\text{NiCl}_2] = 1.0 \text{ m}$ ).

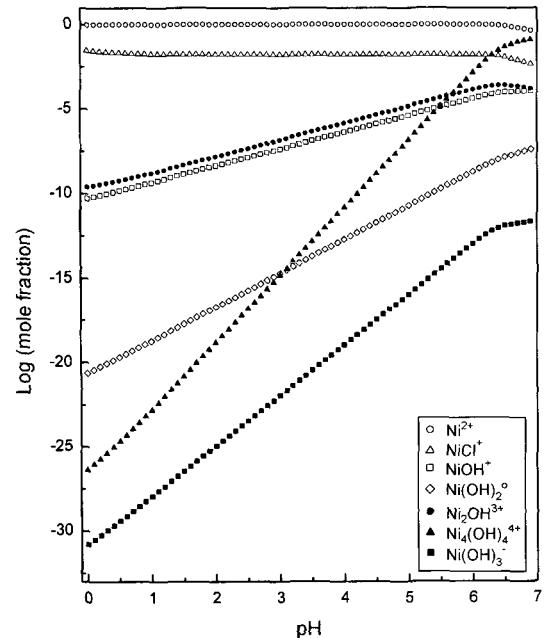
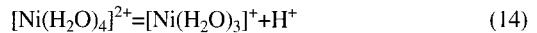


Fig. 4. Distribution of nickel species with pH ( $[\text{NiCl}_2] = 1.0 \text{ m}$ ).

용액에서 pH에 따른 니켈화하종의 농도분율의 변화를 구해 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 4로부터 용액의 pH가 증가함에 따라 니켈수산화물의 농도분율이 증가하며, 특히  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ 의 농도분율이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 약 pH 6.9부근에서  $\text{Ni}^{2+}$ 의 농도분율이 급격히 감소하여  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ 의 농도분율과 같아질 뿐만 아니라 식 (12)에서 대수항이 양수가 되는 것으로부터 pH 6.9에서 니켈수산화물의 침전이 시작되는 것을 알 수 있었다. 염화니켈의 농도가 1.0 m인 용액에서 용질의 활동도계수를 고려하여 본 연구에서 구한 니켈수산화물의 침전 pH는 6.95로 이상용액으로 가정하여 구한 침전 pH 6.4보다 큰 것을 알 수 있다. 따라서 염화니켈용액의 pH를 정밀하게 측정하기 위해서는 반드시 용질의 활동도계수를 고려해야 한다.

염산이 존재하지 않는 용액에서 염화니켈의 농도에 따른 용액의 pH를 계산하여, 이를 Fig. 5에 나타냈다. 염화니켈의 농도가 증가함에 따라 용액의 pH가 급격히 감소하며, 염화니켈의 농도가 3.0 m인 경우 용액의 pH가 약 3.7정도인 것을 Fig. 5에서 알 수 있다. 수용액에서 니켈이온은 용매인 물분자에 의해 수화되어 있다. 이때 니켈이온과 수화된 물분자로부터 수소이온이 방출되는 반응이 일어나는데, 이를 식 (14)에 나타냈다. 따-

라서 염화니켈의 농도가 증가하면 수화된 물분자로부터 방출되는 수소이온의 양이 증가하므로 용액의 pH가 감소하게 된다.



수용액에 존재하는 용질의 활동도계수를 구하는데 있어 Bromley식과 함께 Pitzer식이<sup>12)</sup> 자주 이용된다. 일반적으로 용액의 이온강도가 증가할수록 다른 부호를 가진 이온간의 상호작용뿐만 아니라 같은 부호를 가진 이온간의 상호작용도 중요하게 된다. 또한 전기적으로 중성인 치물이 형성되는 경우에는 이온과 전기적으로 중성인 치물간의 상호작용도 고려해야 한다. 수용액에 존재하는 양이온의 활동도계수를 Bromley식으로 계산하는 경우 양이온과 음이온간의 상호작용은 고려되며, 다른 양이온 및 전기적으로 중성인 치물과의 상호작용은 고려할 수 없다. 이에 반해 Pitzer식에서는 음이온과 전기적으로 중성인 치물뿐만 아니라 다른 양이온과의 상호작용도 고려된다. 그러나 전해질의 활동도계수를 구하는데 있어 Bromley식에서는 한 개의 매개변수가 필요한 반면, Pitzer식에서는 세개의 매개변수가 필요하므로 사용하기에는 Bromley식이 더욱 편리하다. 따라서 본 연구에서 행한 조성범위에서 Bromley식과 Pitzer식

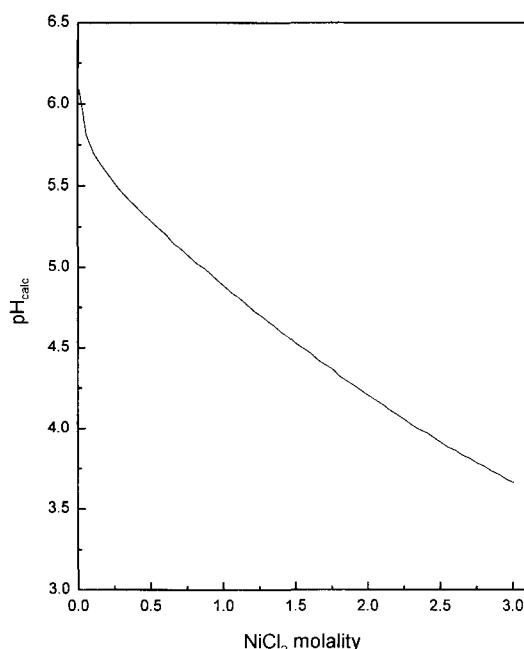


Fig. 5. Variation of the calculated values of solution pH with the concentration of  $\text{NiCl}_2$  in the absence of HCl.

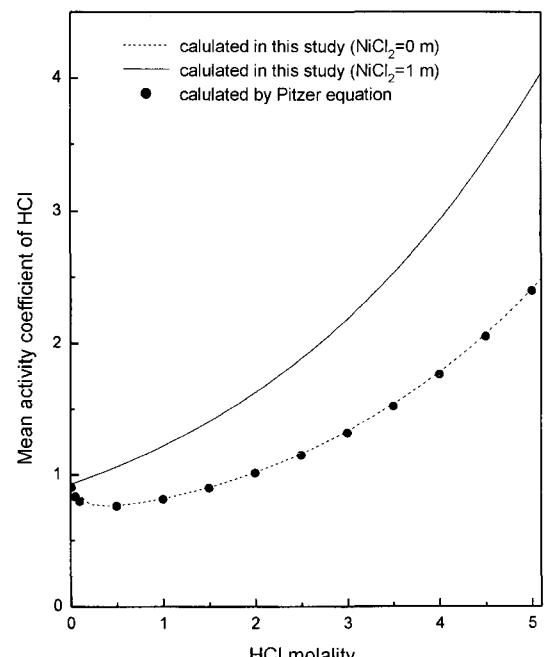


Fig. 6. Effect of HCl concentration on the mean activity coefficient of HCl at various concentration of  $\text{NiCl}_2$ .

을 다음과 같이 비교하였다. 먼저 Bromley식으로 계산한 수소와 염소이온의 활동도계수를 식 (15)에 대입하여 염산의 평균이온활동도계수를 구해, 염산농도에 대해 Fig. 6에 나타냈다.

$$\gamma_{\pm, \text{HCl}} = (\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})^{0.5} \quad (15)$$

염산농도가 증가함에 따라 염산의 평균이온활동도계수가 증가하는 것을 Fig. 6으로부터 알 수 있다. 염화니켈이 존재하지 않는 용액에서 Pitzer식으로 계산된 염산의 평균이온활동도계수를 문헌으로부터 구해<sup>(13)</sup> Fig. 6에 같이 나타냈다. 염산농도 5 m까지의 범위에서 Bromley식과 Pitzer식으로 계산한 염산의 평균이온활동도계수가 서로 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 또한 염산용액에 염화니켈이 첨가되면 동일한 염산농도에서 염산의 평균이온활동도계수가 증가하는 것을 Fig. 6에서 알 수 있다. 즉, 염산용액에 염화니켈이 첨가되면 염산의 활동도가 증가하여 반응성이 커지는 효과가 있다.

#### 4. 결 론

$\text{NiCl}_2\text{-HCl-NaOH-H}_2\text{O}$ 계에 대해 화학평형, 물질수지 및 전기적 중성식을 고려하고, Bromley식으로 용질의 활동도계수를 구하는 이온평형을 해석하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 이온강도가 0.04에서 9.4 m인 용액의 조성 범위에서 상기계의 25°C에서 pH를 본 연구에서 계산한 값과 측정값은 서로 잘 일치하였다.

2) 니켈을 함유한 화학종의 대부분은  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{NiCl}^+$ 로 존재하며, pH가 -1.0에서 2.5사이인 용액의 조성범위에서 니켈수산화물의 농도분율은 매우 낮아 무시가 가능하였다.

3) 염화니켈의 농도가 1.0 m인 용액에 대해 이온평형을 해석한 결과 용액의 pH가 증가함에 따라 니켈수산화물중에서  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ 의 농도분율이 매우 급격히 증가하며 pH 6.95에서 니켈수산화물이 침전되는 것을 나타냈다.

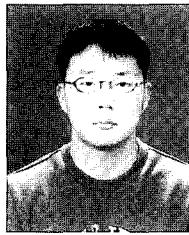
#### 참고문헌

- Njau, K. N., Woude, M. vd., Visser, G. J., and Janssen, L.

- J. J., 2000: *Electrochemical removal of nickel ions from industrial wastewater*, Chemical Engineering Journal, **79**, 187-195.
- Baticle, P., Kiefer, C., Lakhchaf, N., Leclerc, O., Persin, M., and Sarrazin, J., 2000: *Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation-ultrafiltration-electrolysis*, Separation and Purification Technology, **18**, 195-207.
- Jacek, W., and Grazyna, W., 1999: *Water and acid recovery from the rinse after metal etching operations*, Hydrometallurgy, **53**, 105-119.
- Juang, R. S., and Jiang, J. D., 1995: *Recovery of nickel from a simulated electroplating rinse solution by solvent extraction and liquid surfactant membrane*, Journal of Membrane Science, **100**, 163-170.
- Groves, R. D., and Redden, L. D., 1990: *Nickel extraction from acidic chloride solutions with Aliphatic oximes*, Hydrometallurgy, **24**, 271-290.
- Cui, C. Q., and Lee, J. Y., 1995: *Nickel deposition from unbuffered neutral chloride solutions in the presence of oxygen*, Electrochimica Acta, **40**(11), 1653-1662.
- Bromley, L. A., 1973: *Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions*, AIChE Journal, **19**(2), 313-320.
- Smith, R. M., and Martell, A. E., 1982: *Critical Stability Constants*, 1982: Inorganic complexes, Plenum Press, **4**, 1-6.
- Hogfeldt, E., 1982: *Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A: Inorganic Ligands*, Pergamon Press, 212.
- Lee, M. S., Park, H. J., and Na, C. K., 2002: *Ionic equilibria in  $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  system*, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **11**(1), 19-25.
- Zemaitis, J. F., Clark, Jr. D.M., Rafal, M., and Scrivner, N. C., 1986: *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics*, Design Institute for Physical Property Data, 447-449.
- Pitzer, K. S., and Mayorga, G., 1973: *Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent*, J. of Physical Chemistry, **77**(19), 2300-2308.
- Zemaitis, J. F., Clark, Jr. D. M., Rafal, M., and Scrivner, N. C., 1986: *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics*, Design Institute for Physical Property Data, 100-101.

## 李 晚 承

- 현재 목포대학교 신소재공학과 교수
- 본 학회지 제11권1호 참조



## 李 光 燮

- 2003년 목포대학교 신소재공학과 졸업
- 현재 목포대학교 일반대학원 신소재 공학과 재학

## 신간 안내

- 제 목 : 오재현의 자동차리싸이클링기행
- 저 자 : 吳 在 賢
- 발행처 : MJ 미디어
- 4\*6 배판, 312P
- 정 가 : 20,000원



경제학에 있어서는 생산을 대금의 회수로서 one cycle 완료했다고 한다. 그러나 사회적으로는 생산은 리싸이클을 실행함으로써 one cycle 완료했다고 해야 할 것이다. 이러한 관점에서 이 책에서는 사용이 다 끝난 자동차(ELV, End of Life Vehicle)가 어떻게 처리되는가를 그 기본적인 방법과 과정을 쉽게 기술하였다. 그리고 처리현장 을 탐방하여 많은 것을 기록하였다. 이것은 흥미와 이해를 돋기도 하지만 생생한 우리 폐차처리 역사를 후세에 남기고 싶고 한편 어떻게 처리하는 것이 가장 바람직 한 것인가를 다 같이 생각하게 함이다.

- 제1장 「자연과 환경과 리싸이클링」 ,
- 제2장 「자동차의 수명과 리싸이클링」 ,
- 제3장 「자동차의 리싸이클링 시스템」 ,
- 제4장 「자동차 해체의 실제」 ,
- 제5장 「자동차 슈레딩 처리기술」 ,
- 제6장 「자동차 리싸이클링의 국제동향」 ,
- 제7장 「自動車 리싸이클링의 꿈」